

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228683

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C08G 64/16

(21)Application number : 10-028479

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 10.02.1998

(72)Inventor : KONDO OSAMU
FUJIMORI TAKAYASU
ISAHAYA SADANORI
KONISHI TAKASHI

(54) NEW COPOLYMERIZED POLYCARBONATE RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject resin capable of manifesting an excellent transparency, impact resistance and heat resistance, a low photoelastic constant, and a high refractive index and Abbe's number, and useful as a lens or the like by introducing a specific spirocyclic unit and a tricyclodecane unit as constituent units to an aromatic unit.

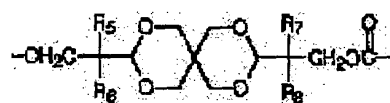
SOLUTION: This copolymerized polycarbonate resin has (A) a unit of formula I [X is a group of formula II (R3 and R4 are each H, a 1-10C alkyl, phenyl or the like), O, S or the like; R1 and R2 are each H, a 1-10C alkyl or a halogen; (m) and (n) are each the number of substituents of 0-4], (B) a unit of formula III (R5 to R8 are each H or a 1-10C alkyl) and (C) a unit of formula IV, and the molar ratios of components A/(B+C) and components B/C are preferably regulated so as to be each (90/10)-(10/90).



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 2 8 6 8 3

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 8 月 2 4 日

(51) Int. Cl.
C08G 64/16

識別記号 庁内整理番号

F I
C08G 64/16

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 2 8 4 7 9

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 1 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 4 6 6

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 近藤 治

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化
学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 藤森 崇泰

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化
学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊佐早 禎則

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化
学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な共重合ポリカーボネート樹脂及びこの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

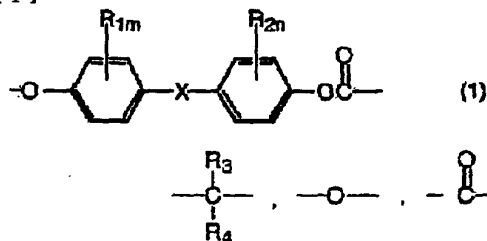
【課題】 優れた光学特性、耐熱性及び耐衝撃性を有する新規な共重合ポリカーボネート樹脂及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 特定の芳香族ジヒドロキシ化合物、特定の脂肪族ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルから合成される芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂およびこの製造方法。具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2, 4})デカンジメタノール、ジフェニルカーボネート、及び炭酸水素ナトリウムをを原料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 構成単位として下記式 (1)、式 (2) および式 (3) で表される単位を有する新規な共重合ポリカーボネート樹脂。

【化 1】



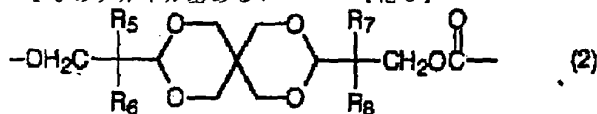
であり、ここに、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基あるいはフェニル基であり、R₃ と R₄ が結合して環を形成していても良い。R₁ と R₂ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基あるいは

(上記式 (1) において X は

【化 2】

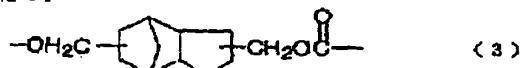
はハロゲン原子であり、R₁ と R₂ は同じでも異なっても良い。また m および n は置換基数を表し、0 ~ 4 の整数である。)

【化 3】



(上記式 (2) において、R₅、R₆、R₇、R₈ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。)

【化 4】



【請求項 2】 式 (1) で表される構成単位と、式 (2) および式 (3) で表される構成単位の合計とのモル比 (1) / [(2) + (3)] が、90 / 10 ~ 10 / 90 である請求項 1 記載の新規な共重合ポリカーボネート樹脂。

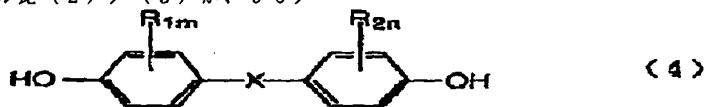
【請求項 3】 式 (2) で表される構成単位と式 (3) で表される構成単位とのモル比 (2) / (3) が、90 /

10 ~ 10 / 90 である請求項 1 記載の新規な共重合ポリカーボネート樹脂。

【請求項 4】 式 (2) 中の R₅、R₆、R₇ および R₈ がメチル基である請求項 1 記載の新規な共重合ポリカーボネート樹脂。

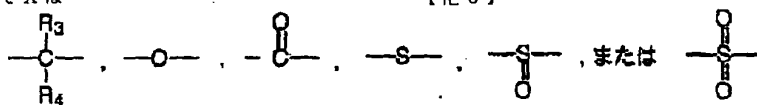
【請求項 5】 塩基性化合物触媒存在下、下記式 (4) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と下記式 (5) で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物と下記式 (6) で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶液重縮合させて、新規な共重合ポリカーボネート樹脂を製造する方法。

【化 5】



(上記式 (4) において X は

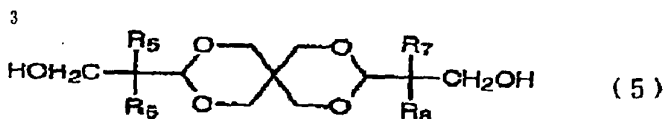
【化 6】



であり、ここに、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基あるいはフェニル基であり、R₃ と R₄ が結合して環を形成していても良い。R₁ と R₂ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基あるいは

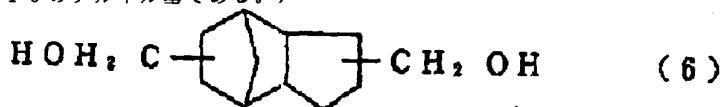
はハロゲン原子であり、R₁ と R₂ は同じでも異なっても良い。また m および n は置換基数を表し、0 ~ 4 の整数である。)

【化 7】



(上記式 (5) において、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基である。)

【化 8】



【請求項 6】 芳香族ジヒドロキシ化合物 (4)、脂肪族ジヒドロキシ化合物 (5) および脂肪族ジヒドロキシ化合物 (6) の合計 1 モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ モルの塩基性化合物からなる触媒を用いる請求項 5 記載の新規な共重合ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 記載の構造を有する光学材料用のポリカーボネート樹脂。

【請求項 8】 請求項 1 記載の構造を有するプラスチックレンズ用のポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性、耐衝撃性、耐熱性、低い光弾性定数、高い屈折率、高いアッペ数を有するポリカーボネート樹脂ならびにその製造方法に関する。このポリカーボネート樹脂は、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などのプラスチック光学材料に好適に利用できるものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 ポリカーボネートは、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、しかも、耐熱性、透明性にも優れていることから、光学材料として各種レンズ、プリズム、光ディスク基板等に利用されている。

【 0 0 0 3 】 しかし、既存のビスフェノール A-ポリカーボネート樹脂は比較的流動性が悪く、光弾性定数が大きいため成形体の複屈折が大きく、また、分散の程度を表すアッペ数が低い (約 3 0) という欠点を有するため、広く耐衝撃光学材料、特に耐衝撃眼鏡レンズに利用しようとした場合には、十分な性能を有しているとはいえない。これらの問題点を解決しようとする多くの試みがなされており、例えば、特開昭 6 4 - 6 6 2 3 4 号では、トリシクロデカン構造を有するジヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位を有する共重合ポリカーボネート樹脂 (特願平 8 - 2 7 6 2 6 0 号) 等が提案されている。トリシクロデカン構

造を有するジヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位を有する共重合ポリカーボネート樹脂は、比較的高い屈折率とアッペ数を有し、且つ高い耐衝撃性を有する等の特徴を持つが、耐熱性がやや低く、光弾性定数が高くないという欠点を有する。一方、スピロ環を有するジヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位を有する共重合ポリカーボネート樹脂においては、優れた耐衝撃性、耐熱性、色相を有し、その上光弾性定数が低い等の特徴を有するが、屈折率がやや低く、耐衝撃光学材料、特に耐衝撃眼鏡レンズに利用しようとした場合には、さらに高屈折率化が望まれる。

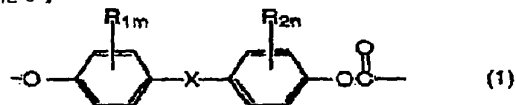
【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、上記の共重合ポリカーボネート樹脂 (特開昭 6 4 - 6 6 2 3 4 号、特願平 8 - 2 7 6 2 6 0 号) の持つ欠点を改良し、優れた光学特性、耐熱性及び耐衝撃性を有する新規な共重合ポリカーボネート樹脂及びその製造方法である。

【 0 0 0 5 】

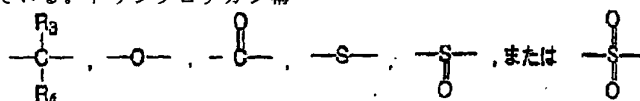
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を克服する方法について鋭意研究を重ねた結果、構成単位として、下記式 (1)、式 (2) および式 (3) で表される単位を有するポリカーボネート樹脂を見出し本発明に到達した。

【化 9】



(上記式 (1) において X は

【化 1 0】

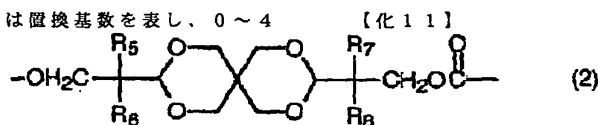


であり、ここに、 R_3 および R_4 は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基あるいはフェニル基であり、 R_5

と R_6 が結合して環を形成していても良い。 R_7 と R_8 は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基あるいは

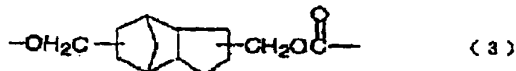
はハロゲン原子であり、 R_1 と R_2 は同じでも異なっても良い。また m および n は置換基数を表し、0~4

の整数である。)



(上記式(2)において、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。)

【化12】



【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の新規な共重合ポリカーボネート樹脂についてより詳細に説明する。本発明によるポリカーボネート樹脂は、構成単位として上記式(1)で表される単位(以下、「構成単位(1)」と称す)と、上記式(2)で表される単位(以下、「構成単位(2)」と称す)と、上記式(3)で表される単位(以下、「構成単位(3)」と称す)とからなる。上記構成単位(1)は、上記式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとから誘導されるものであり、上記構成単位(2)は上記式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとから誘導されるものであり、上記構成単位(3)は上記式(6)で表されるトリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノールと炭酸ジエステルとから誘導されるものである。

【0007】上記式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニ

ルスルホン等が用いられる。これらのうちで、特に2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノールA、あるいは、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが好ましい。

【0008】上記式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、3,9-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジエチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジプロピルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン等が用いられる。好ましくは、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカンが挙げられる。

【0009】本発明の共重合ポリカーボネート樹脂は、上記構成単位(1)と上記構成単位(2)と上記構成単位(3)とを含む共重合体であるため、優れた耐衝撃性、耐熱性、および色相、さらにバランスのとれた屈折率および分散特性を示し光弾性定数が低いという特徴を示す。共重合体の形式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、或いは交互共重合体等の何れであっても良く、またこれらのうち2種以上の形式を含む形の重合体であっても良い。

【0010】本発明においては、このような芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物からそれぞれ誘導される構成単位のモル比(1)/[(2)+(3)]が、90/10~10/90であることが好ましく、さらに好ましくは80/20~20/80である。すなわち、この構成単位のモル比(1)/[(2)+(3)]が、10/90より低いと耐熱性が劣るものとなり、90/10より高いと光弾性定数が高くなり、更に屈折率と分散値とのバランスが悪くなり光学材料としては好ましくない。

【0011】更に、本発明においては、上記式(2)で表される構成単位と、上記式(3)で表される構成単位のモル比(2)/(3)が、90/10~10/90であることが好ましく、さらに好ましくは80/20~20/80である。すなわち、この構成単位のモル比(2)/(3)が、10/90より低いと耐熱性が劣るものとなり、90/10より高いと屈折率および耐衝撃

性が低くなるため耐衝撃性光学材料としてとして好ましくない。

【0012】炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が用いられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。ジフェニルカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97~1.10モルの量で用いられることが好ましく、特に好ましくは0.98~1.03モルの量である。

【0013】本発明の共重合ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は30,000~250,000であることが好ましく、更に好ましくは50,000~130,000である。

【0014】本発明の共重合ポリカーボネート樹脂の製造において、触媒は、塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、特にアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等があげられる。このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類化合物等の有機酸塩、無機塩類、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩2、リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0015】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カル

シウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0016】また、含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール等のトリアゾール類あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が挙げられる。

【0017】これらの塩基性化合物触媒は、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物との合計1モルに対して 10^{-1} ~ 10^{-3} モルの量で、好ましくは 10^{-1} ~ 10^{-2} モルの量で用いられる。

【0018】本発明のエステル交換反応による溶融重縮合は、公知の溶融重縮合法により行うことができる。すなわち、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段行程で実施される。

【0019】具体的には、第一段目の反応を $120\sim260^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim240^{\circ}\text{C}$ の温度で0~5時間、好ましくは0.5~3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1mmHg以下の減圧下、 $200\sim300^{\circ}\text{C}$ の温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、槽型であっても押出機型であってもよい。

【0020】本発明の重合反応終了時の生成物である共重合ポリカーボネート樹脂の熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させることが好ましい。一般的には、公知の酸性物質の添加によるアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等のエステル交換触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、p-トルエンスルホン酸のごとき芳香族スルホン酸、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族ス

ルホン酸エステル類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等のごとき有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸のごときアルキル硫酸、塩化ベンジルのごとき有機ハロゲン化物、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のホスファイト類、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸等の無機リン化合物、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリブチルエステル、亜リン酸トリメチル等のリン酸エステルおよび亜リン酸エステル等が好適に用いられる。これらの化合物は、1種または2種以上の混合物を使用しても良い。

【0021】触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1~1mmHgの圧力、200~300℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた機型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0022】さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0023】上記添加剤の添加時期は、溶融重合で得られた共重合ポリカーボネート樹脂が反応直後の溶融状態にあるうちに添加しても良いし、共重合ポリカーボネート樹脂をペレット化した後にあらためて添加しても良い。また、複数の添加剤を添加時期を変えて添加しても良い。

【0024】反応直後の溶融状態の樹脂に添加する場合には、反応釜から抜き出した樹脂に添加して機型の混練機に送り込み、均一に混練した後そのままペレット化する方法、あるいは、反応釜から抜き出した樹脂を機型の混練機に送り込み、混練機途中からサイドフィードにより添加し均一に混練した後そのままペレット化する方法が好適に用いられる。

【0025】ペレット化した樹脂に添加する場合には、ペレットと上記添加剤とをターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、パンバリーミキサー、ロール等の混練機で溶融混練する方法が適宜選択される。

【0026】

【発明の効果】本発明の共重合ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートの優れた耐衝撃性、耐熱性等の特性を維持しながら、屈折率、アッベ数のバランスおよび光弾性定数等が改善されたものなので、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板等のプラスチック光学材料用として利用できる。中でも、耐衝撃性光学材料用途向けの新規な素材として耐衝撃性矯正用メガネレンズ等幅広い分野に好適に利用できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

【0028】実施例1

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン22.8g(0.1モル)、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン12.2g(0.04モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{1,4})デカンジメタノール11.8g(0.06モル)、ジフェニルカーボネート43.4g(0.2モル)、および炭酸水素ナトリウム 5×10^{-3} g(6×10^{-3} モル)を攪拌機および留出装付けの300ミリリットル四ッロフラスコに入れ、窒素雰囲気760mmHgの下、180℃に加熱し30分間攪拌した。

【0029】その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に、60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、40分間その温度に保持しエステル交換反応を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、10分間その温度で保持した後、1時間かけて減圧度を1mmHg以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成ポリカーボネート樹脂を取り出した。このポリカーボネートの物性測定結果を表1に示した。また、このポリカーボネート樹脂の赤外吸収スペクトルおよび¹H-NMRスペクトルを下記に示した。

【0030】赤外吸収スペクトル

3020、1600、1500cm⁻¹:芳香環
1167cm⁻¹:アセタールエーテル結合
2852cm⁻¹:アセタールメチレン基
2970、1477、1370cm⁻¹:メチル、メチレン基
1757cm⁻¹:カーボネートカルボニル基
¹H-NMRスペクトル

1.0ppm:スピロ環に結合した4級炭素に結合したCH₃:4.9H
1.6ppm:ビスフェノールAのCH₃:6.2H
1.62~2.6ppm:トリシクロデカン環のCH₂:9.6H
3.25~4.6ppm:スピロ環のCH₂、CHおよびカーボネート基に結合したCH₂:8.3H
7.0~7.3ppm:芳香環のH:4.3H

【0031】実施例2

実施例1において、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン22.8g(0.1モル)、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン24.4g(0.08モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{1,4})デカンジメタノール3.93g(0.02

モル)を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】 実施例 3

実施例 1 において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 32.0 g (0.14 モル)、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン 9.13 g (0.03 モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール 5.89 g (0.03 モル)を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 3 】 実施例 4

実施例 1 において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 18.3 g (0.08 モル)、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン 18.3 g (0.06 モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール 11.8 g (0.06 モル)を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】 比較例 1

実施例 1 において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 45.7 g (0.2 モル)を使用し、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカンおよびトリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノールを使用しない外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】 比較例 2

実施例 1 において、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン 18.3 g (0.06 モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール 27.5 g (0.14 モル)を使用し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用しない外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 6 】 比較例 3

実施例 1 において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 22.8 g (0.1 モル)、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン 30.4 g (0.1 モル)を使用し、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノールを使用しない外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 2 に示す。

ス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン 30.4 g (0.1 モル)を使用し、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノールを使用しない外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】 比較例 4

実施例 1 において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 22.8 g (0.1 モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール 19.6 g (0.1 モル)を使用し、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカンを使用しない外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートの物性測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】 なお、表 1 および表 2 中の物性は、下記の方法により測定したものである。

1) 重量平均分子量(Mw): クロロホルムを展開溶媒として GPC により測定し、スチレン換算の重量平均分子量として表記した。

2) ガラス転移温度(Tg): 示差熱走査熱量分析計により測定した。

3) 熱分解開始温度(Td): 熱天秤により、窒素気流中、0.1%重量減少したときの温度として測定した。

4) 屈折率: アップ屈折計により測定した。

5) アップ数: アップ屈折計により測定した。

6) 光弾性定数: エリブソメーターにより、厚み 100 マイクロメートルのキャストフィルムを用い、波長 633 nm で荷重変化に対する複屈折測定から算出した。

7) 落球衝撃強度: 直径 40 mm * 厚さ 3 mm の試験片に鋼球を 127 cm の高さより自然落下させ、試験片を破壊しなかった最大鋼球の重量で表示した。

【 0 0 3 9 】 また、表 1 および表 2 中の化合物名として以下の略号を用いた。

BPA: 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

SPG: 3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン

TCDDM: トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール

【 0 0 4 0 】

【表 1】

13

14

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
BPA/SPG/TCDDM モル比	50/20/30	50/40/10	70/15/15	40/30/30
Mw	55200	54800	53600	56800
T _g °C	115	119	125	113
T _d °C	325	322	330	323
屈折率	1.542	1.530	1.563	1.532
アッペ数	38	38	34	38
光弾性定数	99	28	60	29
落球衝撃強度 g	440	255	440	226

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
BPA/SPG/TCDDM モル比	100/0/0	0/30/70	50/50/0	50/0/50
Mw	50500	61000	55500	56000
T _g	148	86	120	109
T _d	445	320	323	325
屈折率	1.586	1.511	1.523	1.558
アッペ数	30	50	38	36
光弾性定数	78	29	26	42
落球衝撃強度	95	60	150	>552

 フロントページの続き

(72)発明者 小西 隆

 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化
 学株式会社総合研究所内